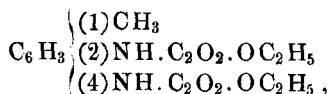


215. Hugo Schiff und A. Vanni: Umwandlungen  
des Amidotolyloxamäthans.

(Eingegangen am 24. April).

In einer Notiz über Amidotolyloxamsäure (diese Berichte XXIV, 870) haben wir bereits angegeben, dass nicht die Säure selbst, wohl aber ihr Aethyläther, das Amidotolyloxamäthan, der Einwirkung des Oxaläthers zugänglich ist. Werden beide Verbindungen unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol einige Zeit gekocht, so nimmt die Flüssigkeit intensive rothgrüne Fluorescenz an und sie enthält dann das

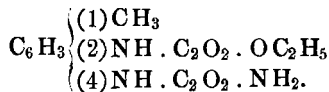
T o l u y l e n d i o x a m ä t h a n ,



welches beim Eindampfen auf dem Wasserbade als undeutlich krystallinische Masse zurückbleibt. Bei der Darstellung von Amidotolyloxamäthan durch Kochen der weingeistigen Lösung von Toluylendiamin mit Oxaläther findet sich die Dioxalverbindung in den letzten weingeistigen Mutterlaugen. Werden dieselben eingedampft und die basischen Bestandtheile durch verdünnte Salzsäure ausgezogen, so bleibt eine dunkelgelbe, kaum krystallinische Masse, welche in Weingeist sehr löslich ist, aber auch aus verdünntem Weingeist nicht vortheilhaft gereinigt werden kann. In kochendem Aether ist sie zwar nur wenig löslich, aber doch kann sie am ehesten durch häufiges Auskochen mit Aether rein erhalten werden. Die ätherischen Auszüge hinterlassen die Verbindung in aus kleinen Nadeln bestehenden, farblosen Krusten. Sie schmelzen bei 130°; ihre weingeistige Lösung ist fluorescirend.

Auch in das früher (l. c.) erwähnte, bei 223° schmelzende Amidotolyloxamid,  $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{cases} (2)\text{NH}_2 \\ (4)\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{cases}$ , kann durch Kochen seiner weingeistigen Lösung mit Oxaläther eine Aethoxalgruppe eingefügt werden, und es entsteht dann das dem obigen Dioxamäthan entsprechende Monamid:

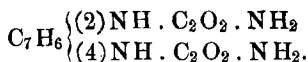
O x a m ä t h a n o t o l y l o x a m i d ,



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Büscheln von farblosen Nadeln, welche sich reichlich in Weingeist lösen und bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

Werden die weingeistigen Lösungen der beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen mit weingeistigem Ammoniak versetzt, dann erhält man

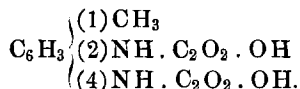
T o l u y l e n d i o x a m i d ,



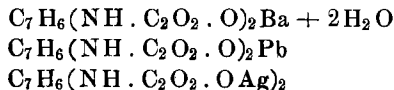
Namentlich die Lösung des Toluylendioxamäthans erstarrt alsbald zu einem Brei kleiner Krystalle, welche man mit Wasser, zuletzt mit etwas verdünnter Salzsäure auswäscht und einige Male aus Weingeist umkrystallisirt, um einen hartnäckig anhängenden grünen Farbstoff zu entfernen. Die Verbindung bildet ein feines weisses Krystallpulver, welches sich oberhalb 220° ohne Schmelzung zersetzt. Mit Anilin erhitzt entwickelt es Ammoniak, und neben Oxanilid entsteht noch eine in heissem Weingeist löslichere Verbindung, wahrscheinlich Toluylendioxanilid.

Wird, wie oben angegeben, das rohe Toluylendioxamid mit Wasser ausgewaschen, so nimmt dasselbe einen sehr intensiv süß schmeckenden Körper auf. Derselbe ist das durch Hydratation aus dem Dioxamid entstandene Ammoniaksalz der

T o l u y l e n d i o x a m s ä u r e ,



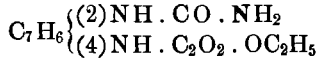
Bei langsamem Eindunsten der Lösung im Exsiccator verliert das Salz einen Theil der Base; der krystallinische Rückstand ist aber, auf Zusatz von wenig Ammoniak, wieder vollkommen zur stark süß schmeckenden Flüssigkeit löslich. Die freie Säure konnte weder aus dem Ammoniaksalz, noch aus dem Baryum- oder Bleisalz unzersetzt abgeschieden werden. Durch doppelte Zersetzung wurden aber aus dem Ammoniaksalz die Metallsalze:



dargestellt, und ihre Analyse ergibt unzweifelhaft, dass es sich um eine zweibasische Säure handelt. In warmem Wasser sind auch diese Salze unter Bildung von Oxalaten ziemlich leicht zersetzlich.

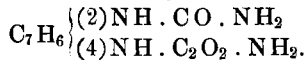
In diesen Berichten XXIV, 873 haben wir die Uramidotolyloxamsäure,  $C_7H_6 \left\{ \begin{array}{l} (2)NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ (4)NH \cdot C_2O_2 \cdot OH \end{array} \right.$ , kurz erwähnt. Der Aethyläther dieser Säure, nämlich das

## Uramidotolyloxamäthan,



wird aus Amidotolyloxamäthan erhalten, indem man letzteres mittelst verdünnter Schwefelsäure in Sulfat überführt, welches aus heissem Wasser in glänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Schuppen krystallisirt. Setzt man dem in Wasser suspendirten Sulfat die berechnete Menge von Kaliumcyanat in wässriger Lösung zu, so löst sich ersteres, aber sogleich scheidet sich die neue Verbindung krystallinisch aus. Mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, schmilzt sie bei 218°. Versetzt man die weingeistige Lösung mit Ammoniak, so erhält man kleine farblose Krystalle von

## Uramidotolyloxamid,



Vorteilhafter wird es erhalten, indem man Amidotolyloxamid in verdünnter Schwefelsäure löst und der Lösung die berechnete Menge von Kaliumcyanat zufügt. Die auch wenig in heissem Weingeist lösliche Verbindung schmilzt bei 239° unter theilweiser Zersetzung.

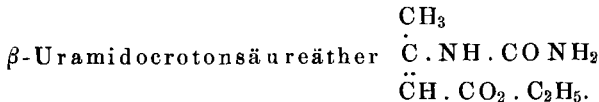
Florenz. Universitätslaboratorium.

## 216. P. Biginelli: Ueber Aldehyduramide des Acetessigäthers.

[Mitgetheilt von Hugo Schiff.]

(Eingeg. am 24. April.)

Harnstoff und Acetessigäther vereinigen sich nach Rob. Behrend<sup>1)</sup> zu gleichen Molekülen und bilden unter Wasserelimination den



Andererseits hat Hugo Schiff<sup>2)</sup> von 1865 an die Einwirkung des Harnstoffs auf Aldehyde eingehender untersucht und gezeigt, dass sie sich in den meisten Fällen unter Wasserelimination in der Art vereinigen, dass das zweiwertige Aldehydresiduum zwei Atome Wasser-

<sup>1)</sup> R. Behrend, Ann. Chem. Pharm. 299, 5, 258, 360.

<sup>2)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 151, 186, diese Berichte XV, 1393.